

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(11) DE 3625817 A1

(51) Int. Cl. 4:

G01N 33/00

G 01 N 13/00

G 01 N 21/84

G 01 N 27/06

D 06 F 35/00

// B01F 17/00,

C11D 17/00

(21) Aktenzeichen: P 36 25 817.2

(22) Anmeldetag: 30. 7. 86

(43) Offenlegungstag: 4. 2. 88

(71) Anmelder:

Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, 6000 Frankfurt,
DE

(72) Erfinder:

Bonsels, Willy, 6270 Idstein, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung von in einer wässrigen Lösung vorhandenen Tensiden

Das Vorhandensein von Tensiden wurde bisher dadurch erfaßt, daß durch Rühren oder Einleiten von Luft ein Meßzylinder mit Schaum gefüllt wurde und die Rückbildung des Schaums zum Maßstab der Messung gemacht wurde. Die Erfassung der Tenside wurde dadurch vereinfacht, daß die Schaumbildung selbst zur Bestimmung freier Tenside herangezogen wird.

DE 3625817 A1

1

DE 3625817 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der An- oder Abwesenheit von Tensiden, die in einer wässrigen Lösung nicht chemisch oder physikalisch durch andere Stoffe in der Lösung gebunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß festgestellt wird, ob über der Lösung Schaum durch das Eintragen von Luft in die Lösung gebildet wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Lösung mit einem vorgegebenen Volumen und einer vorab festgelegten Größe der Oberfläche eine vorgebbare Luftmenge je Zeiteinheit gleichmäßig oder ungefähr gleichmäßig verteilt am Boden der Lösung eingeleitet wird und daß nach Beendigung der Lufteinleitung der Schaum über der Lösung zur Feststellung der Anwesenheit von Tensiden ausgenutzt wird. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schaummenge in Abhängigkeit von der Menge an gelösten freien Tensiden einmal bestimmt und als Bezugswert verwendet wird. 20
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung von Schaum über der Lösung durch die Änderung der Intensität eines parallel zur Oberfläche der Lösung verlaufenden Strahlenbündels gemessen wird. 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung von Schaum über der Lösung durch die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Strecke zwischen zwei über der Oberfläche der Lösung angeordneten Elektroden gemessen wird. 30
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Waschmittellösung ist. 35
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Lösung eine Meßzelle (8) vorgesehen ist, in oder an die eine Einrichtung zur Einleitung von Luft in die Flüssigkeit vorhanden ist, daß über dem für die Lösung bestimmten Niveau (13) in der Meßzelle (8) eine Schranke für die Erzeugung eines Strahlenbündels vorgesehen ist, das im Abstand von Niveau (13) parallel zur Oberfläche verläuft, und daß dem Empfänger (22) der Schranke eine Auswerteschaltung (24) nachgeschaltet ist. 40
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Einleitung von Luft ein Rührwerk ist. 50
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft am Boden der Meßzelle (8) über eine Fritte (10) unter Druck einleitbar ist. 55
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schranke eine Lichtschranke (21, 22, 23) ist.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest an den Stellen des Senders (21) und des Empfängers (22) der außerhalb der Meßzelle (8) angeordneten Lichtschranken die Behälterwand optisch transparent ausgebildet und an ihrer Innenseite geschliffen ist. 60
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in Höhe des Lichtbündels eine Luftpoldereinrichtung vorgesehen ist,

deren Eintrittsstelle einem Ablauf für den Schalldiametral gegenüberliegt.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Luftblasrichtung und die Mittelachse des Lichtbündels sich unter 90° kreuzen.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, gekennzeichnet durch die Verwendung bei einer Waschmaschine.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bestimmung der An- oder Abwesenheit von Tensiden, die in einer wässrigen Lösung nicht chemisch oder physikalisch durch andere in der Lösung vorhandene Stoffe gebunden sind und auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Zum Reinigen von Wäsche oder sonstigen Oberflächen, wie Metalle, Keramik, Glas etc. werden beim Einsatz wässriger Flüssigkeiten zur Heißabsetzung der Oberflächenspannung bzw. zur Verbesserung der Benetzung Tenside eingesetzt.

Die Tenside entfalten ihre Wirksamkeit nur dann, wenn sie nicht chemische oder physikalische Bindungen mit anderen in der wässrigen Lösung vorhandenen Stoffen eingehen. Es muß daher eine bestimmte Menge freier Tenside in der wässrigen Lösung vorhanden sein. Bezogen auf das jeweilige Volumen der Lösung gibt es eine optimale Menge an freien Tensiden. Ein Überschreiten dieser optimalen Menge führt nicht mehr zu einer Erhöhung der Wirkung der Tenside. Um einen unnötigen Verbrauch von Tensiden zu vermeiden, muß die Menge an freien Tensiden in der jeweiligen wässrigen Lösung bestimmt werden.

Die An- oder Abwesenheit von freiem Tensid in reinem Wasser kann bei Kenntnis der Umgebungsbedingungen durch die Messung der Oberflächenspannung festgestellt werden. In verunreinigten oder salzhaltigen Wassern wird diese Methode jedoch gestört.

Der direkte Nachweis von Tensiden durch chemische Analysen ist bekannt. Er muß für die verschiedenen Tensidengruppen (anionische, kationische und nichtionische) einzeln durchgeführt werden. In folgenden Veröffentlichungen ist der Nachweis von Tensiden beschrieben.

- 1) Methods for Determination of Surface-Active Agents in Waste Waters (Review)
Yu. M. Dedkov and E. I. Subbotina
Industrial Laboratory 43 (1977) S. 1630—37
- 2) Analytik grenzflächenaktiver Substanzen
E. Kunkel
Fresenius Z. Anal. Chem. (1985) 320; 687—688
- 3) Analytische Bestimmung von Tensiden
H. Hellmann
Fresenius Z. Anal. Chem. 295, 393—397 (1979)
Fresenius Z. Anal. Chem. 297, 102—106 (1979)
Fresenius Z. Anal. Chem. 300, 44—47 (1980)
Fresenius Z. Anal. Chem. 310, 224—229 (1982)

Chemische Analysen zum Nachweis von Tensiden sind langwierig und aufwendig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und schnell durchführbares Verfahren zur Bestimmung der An- oder Abwesenheit von Tensiden zu entwickeln, die in einer wässrigen Lösung nicht chemisch oder physikalisch durch andere in der Lösung vorhandene Stoffe gebunden sind.

Die Aufgabe wird erfundungsgemäß durch die im Anspruch 1 beschriebenen Maßnahmen gelöst. Bei dem im Anspruch 1 angegebenen Verfahren wird die Eigenschaft der Tenside ausgenutzt, sich an Grenzflächen zwischen Luft und Wasser anzusammeln. Durch Einleiten von Luft in die wässrige Lösung wird über der Lösung nur bei freien Tensiden Schaum gebildet. Mittels des Schaums kann daher die Anwesenheit freier Tenside festgestellt werden.

Wesentliche Vorteile gegenüber den bekannten Bestimmungsverfahren bestehen darin, daß keine zweite flüssige Phase zur Tensidenabtrennung notwendig ist und daß keine pH-Abhängigkeit vorhanden ist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird in einer Lösung mit einem vorgegebenen Volumen und einer vorab festgelegten Größe der Oberfläche eine vorgegebene Luftmenge je Zeiteinheit gleichmäßig oder ungefähr gleichmäßig verteilt am Boden der Lösung eingeleitet, wobei nach Beendigung der Lufteinleitung der Schaum über der Lösung zur Feststellung der Anwesenheit von Tensiden ausgenutzt wird. Es werden also reproduzierbare Bedingungen vorgesehen, die eine Zuordnung zwischen der Schaummenge und der Menge an freien Tensiden in der Lösung gestatten. Die Schaummenge, die sich z. B. bei einem Gefäß mit gleichbleibendem Querschnitt in einer Veränderung des Schaumniveaus auswirkt, wird zweckmäßigerweise bei gleichbleibenden Bedingungen, wie sie oben erwähnt sind, Abhängigkeit von der gelösten freien Tensidenmenge einmal gemessen. Damit läßt sich bei späteren Messungen auch eine quantitative Aussage über die in der Lösung vorhandene Menge an freien Tensiden machen.

Auf sehr einfache Weise kann die Schaumbildung durch Messung der Intensität eines parallel zur Oberfläche der Lösung verlaufenden Strahlenbündels gemessen werden. Es ist auch günstig, die Bildung von Schaum über der Lösung durch die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Strecke zwischen zwei über der Oberfläche der Lösung angeordneten Elektroden zu messen. Durch den Schaum wird die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu derjenigen von Luft wesentlich erhöht. Diese Änderung der An- oder Abwesenheit von freien Tensiden ist vorzugsweise für Waschmittellösungen geeignet. Sie kann dazu verwendet werden, das dosierte Zugeben von Waschmittel zu einer Waschlauge zu kontrollieren, um einen nicht mehr wirksamen Überschuß von Tensiden zu vermeiden.

Damit kann der Waschvorgang kostengünstiger ablaufen. Außerdem wird die Belastung von Gewässern mit Tensiden reduziert.

Eine Vorrichtung zur Durchführung des im Anspruch 1 oder eines der oben angegebenen Verfahrens besteht erfundungsgemäß darin, daß für die Lösung eine Meßzelle vorgesehen ist, in oder an der eine Einrichtung zur Einleitung von Luft vorhanden ist, daß über dem für die Lösung bestimmten Niveau der Meßzelle eine Schranke für die Erzeugung eines Strahlenbündels vorgesehen ist, das im Abstand vom Niveau parallel zur Oberfläche verläuft und daß dem Empfänger der Schranke eine Auswertschaltung nachgeschaltet ist, die Intensität des auf den Empfänger auftreffenden Strahlenbündels ändert sich in Abhängigkeit vom Schaum. Die Verminderung der Intensität zeigt an, daß Schaum gebildet wurde, der auf die Anwesenheit freier Tenside in der Lösung hinweist.

Besonders günstig ist es, wenn die Luft unter Druck am Boden des Behälters über eine Fritte eingeleitet wird. Damit wird eine gleichmäßige Verteilung der Luft

im Behälter erreicht, so daß auch eine gleichmäßige Schaumbildung an der Oberfläche stattfindet. Die Unterschiede in der Intensität ohne und mit Schaum werden hierdurch größer, so daß eine genauere Messung möglich ist, d. h. die Ja-Nein-Aussage über die Anwesenheit von Tensiden in der Lösung wird schnell und einfach erhalten.

Zweckmäßigerweise ist die Einrichtung zur Einleitung von Luft ein Rührwerk. Mittels des Rührwerks wird Luft in die Lösung gebracht. Es bilden sich Luftblasen aus, die an die Oberfläche steigen und in Verbindung mit den freien Tensiden Schaum erzeugen.

Vorzugsweise ist die Schranke eine Lichtschranke. Licht wird durch den Schaum ausreichend stark gedämpft. Lichtintensitätsänderungen können mit geringem Geräteaufwand festgestellt werden.

Bei einer zweckmäßigen Ausführungsform ist zumindest an den Stellen des Senders und des Empfängers der außerhalb des Behälters angeordneten Lichtschranke die Behälterwand lichtdurchlässig ausgebildet und an ihrer Innenseite geschliffen. Eine geschliffene Oberfläche sorgt dafür, daß der Schaum nicht haftet sondern abläuft. Der Schaum kann daher entfernt werden, ohne daß Rückstände die Messung stören.

Vorzugsweise ist in Höhe des Lichtbündels eine Luftförderreinrichtung vorgesehen, deren Eintrittsstelle einen Ablauf für den Schaum diametral gegenüberliegt. Vor der Messung wird bei dieser Vorrichtung durch Einleiten eines Luftstrahls die Meßstrecke gereinigt, wobei eventuell vorhandener Schaum beseitigt wird. Mit dieser Vorrichtung ist eine Messung in kurzen Zeitabständen möglich.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand eines in einer Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher beschrieben, aus dem sich weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile ergeben.

Es zeigen:

Fig. 1 im Schema eine Waschvorrichtung mit einer Einrichtung zur Bestimmung der An- oder Abwesenheit von Tensiden, die in einer wässrigen Lösung nicht chemisch oder physikalisch durch andere in der Lösung vorhandene Stoffe gebunden sind,

Fig. 2 ein Teil der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung schematisch im Längsschnitt.

Eine Waschmaschine 1 mit in einem Gehäuse 2 angeordneter drehbarer Trommel 3 für die Aufnahme des Waschguts weist einen vom Boden 4 des die Trommel 3 enthaltenden Raums ausgehenden Kanal 5 auf, der zu einer Pumpe 6 verläuft, der ein Kanal 7 nachgeschaltet ist, der in einer Meßzelle 8, z. B. einem Behälter, mündet. Die Meßzelle 8 hat in ihrer Höhe einen gleichbleibenden Querschnitt. Vorzugsweise ist die Meßzelle 8 zylindrisch ausgebildet. Am oberen Rand der Meßzelle 8 befindet sich ein Überlauf 9.

Am Boden der Meßzelle 8 befindet sich eine Fritte 10 über einem Hohlraum 11, der über einen nicht näher bezeichneten Kanal mit einer Luftpumpe 12 verbunden ist. Die Flüssigkeit kann in der Meßzelle 8 bis zu einem maximalen Niveau 13 ansteigen, das von der Höhe des Überlaufs 9 bestimmt wird und in Fig. 1 strichpunktiert dargestellt ist. Über dem Niveau 13 sind in der Meßzelle 8 zwei Fenster 14, 15 vorgesehen, die diametral einander gegenüberliegen. Die Fenster 14, 15 sind mit transparenten Scheiben flüssigkeitsdicht verschlossen. Die Scheiben der Fenster 14, 15 sind auf ihrer im Inneren der Meßzelle 8 liegenden Seite geschliffen (optisch klar) damit Schaum und Flüssigkeitsreste leicht ablaufen können.

Von der Pumpe 12 verläuft ein Abzweig 16 zu einem Kanal 17, der sich in Höhe der Fenster 14, 15 quer zu diesen erstreckt. Der Kanal 17 enthält auf seine einer Eintrittsöffnung 18 in die Meßzelle diametral gegenüberliegenden Seite eine Ablauföffnung 19, die z. B. über eine nicht dargestellte Leitung mit dem Raum verbunden ist, in dem sich die Trommel 3 befindet. Der Kanal 17 ist mit einer Klappe verschließbar.

Vor den Fenstern 14, 15 ist jeweils ein Lichtsender 21 und ein photoelektrischer Empfänger 22 angeordnet. Das Licht des Spenders 21 wird über eine Optik 23 in ein paralleles Lichtbündel verwandelt, das über das Fenster 14, die Meßzelle 8 und das Fenster 15 zum Empfänger 22 gelangt, wenn sich in der Strecke zwischen den Fenstern 14, 15 im Behälter kein Hindernis befindet. Dem Empfänger 22 ist eine Auswertschaltung 24 nachgeschaltet, die eine Anzeigeeinrichtung 25, z. B. eine Lampe, speist. Die Auswertschaltung 24 enthält z. B. einen Komparator 26, der anspricht, wenn die Lichtintensitäten am photoelektrischen Empfänger unter eine vorgegebene Schwelle absinkt.

In dem Raum, in dem sich die Trommel 3 befindet, wird bei einem Wascharbeitsgang Wasser eingeleitet, dem ein Waschmittel beigegeben wird, das Tenside enthält. Mit der Pumpe 6 wird eine gewisse Wassermenge entnommen und in die Meßzelle 8 eingespeist, bis die Flüssigkeit das Niveau 13 erreicht hat. Der Überlauf 9 hält den Flüssigkeitsstand auf dem Niveau 13. Mittels der Pumpe 12 wird über die Fritte 10 Luft in die Meßzelle 8 in gleichbleibender Menge pro Zeiteinheit eingeleitet. Die Luft, deren größter Teil nicht in der Flüssigkeit in der Meßzelle 8 gelöst wird, erzeugt Luftblasen in der Flüssigkeit.

Die in der Flüssigkeit enthaltenen Tenside, die nicht chemisch oder physikalisch mit anderen gelösten Siebstanzen verbunden sind, sammeln sich an den Grenzflächen von Luft und Wasser an. Tenside haben eine hydrophobe und eine hydrophile Eigenschaft. Dies bedeutet, daß sich die freien Tenside an den Luftblasengrenzflächen sammeln. Es entsteht daher durch die aus der Flüssigkeitsoberfläche austretenden Luftblasen Schaum, der sich über dem Niveau 13 ansammelt. Wenn der Schaum in die Strecke zwischen den Fenstern 14, 15 gelangt, wird Licht der Lichtschranke absorbiert bzw. gestreut, wodurch die Lichtintensität am Empfänger 22 abnimmt. Vor der Messung wird die Pumpe 12 abgeschaltet. Wenn durch eine entsprechende Menge an Schaum eine untere vorgebbare Grenze der Lichtintensität erreicht ist, gibt die Auswertschaltung bei der Messung 24 ein Signal ab, durch das die Lampe 25 leuchtet.

Verluste an Flüssigkeit durch die Schaumbildung werden mit dem kontinuierlichen Umpumpen ausgeglichen. Weiter wird dadurch sichergestellt, daß die zur Schaumbildung beitragende Flüssigkeit für die Gesamtprobe repräsentativ ist.

Nach der Messung wird die Strecke zwischen den Fenstern 14, 15 gereinigt, indem mittels der Pumpe 12 ein Luftstrom durch den Kanal 17 geschickt wird. Dieser Luftstrom fördert den Schaum in die Ablauf-Öffnung 19. An den Scheiben der Fenster 14, 15 läuft eventuell vorhandener Schaum nach unten ab. Damit steht für eine neue Messung eine frische Oberfläche zur Verfügung. Wiederholungsmessungen sind beliebig oft möglich. Dabei müssen die Ausblaszeiten für die Schaumbildung auf die jeweiligen Einsatzbedingungen abgestimmt werden.

Das in der Erfindung beschriebene Verfahren kann z. B. als Meßsonde zur Steuerung von Waschprozessen

eingesetzt werden. Dadurch wird die Überdosierung von Tensiden vermieden und damit die Umwelt entlastet. Um die optimale Dosierung der Waschmaschine mit Tensiden zu erreichen, wird zweckmäßigerweise das Waschmittel nicht fortlaufend sondern intermittierend eingegeben, wobei in den zugabefreien Zeitabschnitten der Gehalt an freien Tensiden gemessen wird. Die erzeugte Schaummenge ist ein Maß für den Gehalt der Lösung an freien Tensiden. Die Fenster 14, 15 können z. B. in einem Abstand von Niveau 13 angebracht sein, der einem gewünschten Maß an Tensiden in der Flüssigkeit entspricht. Die umgewälzte Flüssigkeitsmenge muß in diesem Fall entsprechend eingestellt werden. Dieser Gehalt an Tensiden wird zuvor durch Probemessung festgestellt.

- Leerseite -

Nummer: 36 25 817
Int. Cl. 4: G 01 N 33/00
Anmeldetag: 30. Juli 1986
Offenlegungstag: 4. Februar 19

3625817

Fig. 1

